

24 AGO. 1963

P.-24.669

Caso S. 62/21



288245

288245

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se presenta para unir a la solicitud

d e

**P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N**

formulada el 22 de Mayo de 1963, con el Núm. 288.245

e n

**E S P A Ñ A**

por VEINTE años

a nombre de SOLWAY & CIE., entidad belga, establecida en  
33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"

---

El presente invento se refiere a un procedimiento de  
polimerización y de copolimerización de las olefinas en  
presencia de catalizadores perfeccionados.

Se admite generalmente que el agua constituye veneno  
5 de los catalizadores de polimerización a base de compues-  
tos de metales de transición y que debe ser eliminada has-  
ta la última traza bajo pena de hacer los catalizadores inac-  
tivos.

En el caso de los catalizadores descritos por Ziegler  
10 (patente belga 533.362), la polimerización de las olefinas



288245

puede ser realizada sin embargo en presencia de cantidades ínfimas de agua, menos de 8 mol gr % y de preferencia de 0,5 a 5 mol gr %, calculada con relación al compuesto del titanio reducido insoluble en el medio de polimerización, y proporciona en estas condiciones un polímero de peso molecular muy considerablemente reducido (solicitud de patente alemana DAS 1.022.382).

Los sistemas catalíticos constituidos por tetracloruro de titanio y por un compuesto orgánico del estaño se comportan de modo diferente (patente belga 545.968). Si son poco eficaces para la polimerización del etileno, la adición de pequeñas cantidades de agua, menos de 0,15 mol gr. por mol gr de tetracloruro de titanio, aumenta considerablemente su actividad y muy por el contrario de lo que ha sido observado para los sistemas catalíticos descritos por Ziegler, origina un aumento del peso molecular del polietileno (patente norteamericana 3.006.910).

Es conocido polimerizar y copolimerizar las olefinas en presencia de un catalizador ternario constituido:

a) por un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica,

b) por un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta por lo menos tres valencias.

c) por un halogenuro de un elemento de los grupos III o V (patente belga 547.618).

Se ha descubierto ahora que es posible polimerizar el etileno y las olefinas inferiores por medio del sistema catalítico ternario definido más arriba en presencia de cantidades de agua mucho más importantes que las utilizadas an-

288245



teriormente durante la polimerización del etileno en presencia de compuestos del titanio.

Según el invento, se polimeriza el etileno en contacto con un catalizador ternario constituido:

5 a) por un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV, V, y VI de la tabla periódica,

b) por un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta por lo menos tres valencias,

10 c) por un halogenuro de un elemento de los grupos III o V, en presencia de 0,5 a 1,5 y de preferencia de 0,8 a 1,2 mol gr. de agua por at gr de metal polivalente que presenta por lo menos tres valencias.

15 El sistema catalítico ternario se comporta, en efecto, de modo completamente diferente de los sistemas binarios a base de compuestos de metales de transición y de compuestos organometálicos, ya sean de los grupos I, II, III o bien del grupo IV.

20 Los efectos de la adición de agua sobre la actividad del catalizador ternario, durante la polimerización del etileno, han sido llevados al diagrama que constituye la figura única aneja. Este diagrama muestra claramente que la adición de pequeñas cantidades de agua, hasta 0,6 mol gr por at gr de metal polivalente (titanio), disminuye la actividad  
25 del catalizador que cae así menos de 20% de su valor inicial. Para adiciones mas considerables, que alcanzan y rebasan incluso ligeramente de 1,2 mol gr, se observa un aumento de la actividad del catalizador hasta un máximo que corresponde aproximadamente a la adición de un mol gr. de  
30 - agua y situado a un nivel superior al del catalizador no

288245

24



tratado. La actividad decrece luego muy rápidamente cuando la cantidad de agua añadida excede de 1,5 mol gr por at gr de titanio.

5 Las variaciones de actividad del catalizador van acompañadas por modificaciones del polímero producido. Cuando se añade de 0,8 a 1,2 mol gr de agua por at gr de metal polivalente, se observa un aumento apreciable del peso molecular del polímero hasta un máximo que corresponde a la adición de un mol gr de agua, luego una caída rápida del peso molecular, análoga a la disminución de actividad del catalizador. Se comprueba todavía una disminución sensible de la fracción de polímero bajo soluble en el diluyente de polimerización, una aproximación de la distribución de los pesos moleculares y la supresión del encostramiento del reactor. Todos estos efectos favorables, ordinariamente obtenidos por procedimientos costosos y complicados se obtienen aquí muy fácilmente.

15 Además, el procedimiento según el invento permite la polimerización en presencia de cantidades de agua que son del orden de magnitud de las contenidas habitualmente en los disolvente y los monómeros brutos. Se pueden suprimir por consiguiente o por lo menos simplificar mucho la operación de desecado del diluyente de polimerización y del monómero.

25 Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, harán comprender mejor el espíritu y el objeto del presente invento.

#### Ejemplos

30 A título de prueba de referencia, se efectúa la polimerización del etileno en presencia de un catalizador ternario

288245



rio de composición  $TiCl_4 - Sn(C_4H_9)_4 - AlCl_3$ .

5 En un autoclave, se diluye a 1 L por hexano puro y seco, una suspensión de catalizador preparada calentando a 25°C durante 52 minutos 150 mgr de  $TiCl_4$ , 555 mgr de Sn  $(C_4H_9)_4$  y 200 mgr de  $AlCl_3$ .

El autoclave se calienta a 80°C y se introduce el etileno bajo presión de 10 atm con un caudal de aproximadamente 120 gr/hora.

10 Después de dos horas de polimerización, se detiene la reacción. El polietileno obtenido es lavado, secado y examinado. Su peso molecular medio viscosimétrico es de 41.000 y su viscosidad en estado fundido, a 250°C, es de 4.200 poises. Durante el periodo de la polimerización, la actividad media del catalizador ha sido de 0,601 gr. de polímero por hora, por atm de  $C_2H_4$  y por mgr de titanio activado.

15 Se ha reproducido luego esta prueba de polimerización en condiciones idénticas en presencia de cantidades crecientes de agua. Los resultados obtenidos figuran en la tabla siguiente y en el diagrama anejo.



288245

Prueba nº	agua		Actividad espe- cífica gr Polietileno h. atm. mgr 81 activado	Actividad relativa	Peso molecular viscosimétrico	Viscosidad en estado fundido a 250°C poises	Residuo seco del masmo gr/gr de polietileno pre- cipitado	Muechchas en las paredes gr/polieti- lano mgr de polie- tilano total
	mgr/de baseo	ml gr/at gr de tita ml total						
Ref.	-	-	0,601	100	41 000	4200	18	25
1	6,2	0,23	0,499	83	43 000	4300	32	20
2	12,4	0,46	0,162	27	38 000	4400	19	10
3	18,6	0,69	0,276	46	46 000	5300	23	3
4	28	1,06	0,709	118	44 000	5200	15	0
5	31	1,17	0,558	93	33 000	2400	11	0

288245 24



Los resultados consignados en la tabla y la forma del diagrama anejo muestran claramente que existe una cantidad óptima de agua, que añadida al medio de polimerización, tiene por efectos favorables la activación del catalizador, el aumento del peso molecular del polietileno, la disminución de la fracción de polímeros solubles en el hexano y la supresión de los enganches en las paredes del reactor.

Esta cantidad óptima de agua se sitúa aproximadamente entre 0,8 y 1,2 mol gr de agua por at/gr de titanio. Sin embargo, cantidades de agua ligeramente menores o un poco superiores a estos límites aportan todavía efectos favorables.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 18 de Julio de 1962, bajo el número 495.533, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de un catalizador constituido por: (a) un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV, V y VI de la Tabla periódica; (b) un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta al menos tres valencias; y (c) un halogenuro de un elemento de los

288245



grupos III o V; caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la polimerización se conduce en presencia de 0,5 a 1,5 y de preferencia 0,8 a 1,2 moléculas gramo de agua por átomo gramo de metal polivalente.

5 2º.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que la totalidad, o por lo menos una parte del agua presente en el medio de polimerización se encuentra en estado disuelto en el diluyente de polimerización.

10 3º.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que la totalidad, o por lo menos una parte del agua presente en el medio de polimerización proviene del empleo de un monómero que contiene una débil cantidad de agua.

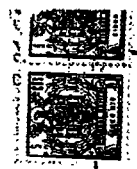
4º.- Procedimiento para la polimerización de olefinas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

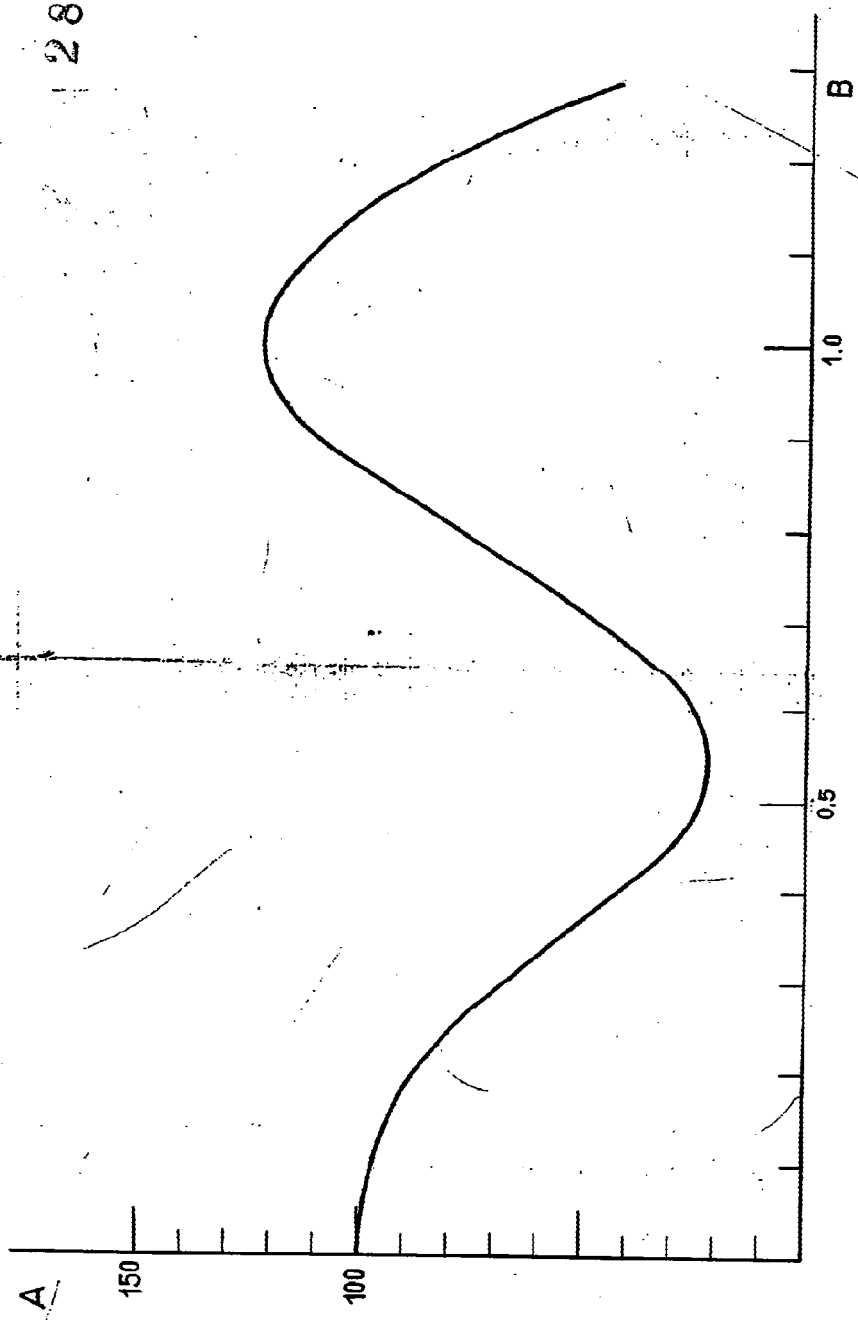
Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 AGO. 1963

Alberto de Izabura  
Por Poder



288245



*Alberto S. Fernández*  
Alberto S. Fernández